

## Best Available Copy

DELPHION

No active trail

Select OK Stop

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Log Out Work Files Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

## Derwent Record

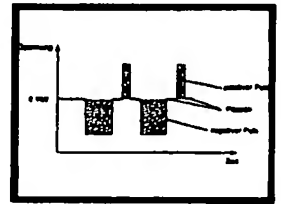
Email to

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

Derwent Title: **Bipolar pulsed plasma CVD of carbon layer on parts with complicated geometry - to produce wear or corrosion protective, friction reducing or decorative coating**

Original Title: ☒ **DE19513614C1: Verfahren zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten, Kohlenstoffschichten auf Substraten und deren Verwendung**

Assignee: **VERSCHLEISS SCHUTZ-TECH KELLER KLAUS** Non-standard company  
**FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN** Standard company  
 Other publications from [FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN \(FRAU\)...](#)



Inventor: **DIMER M; STEFFENS G; TRAUS I;**

Accession/Update: **1996-434655 / 199644**

IPC Code: **C23C 16/26 ; C23C 16/50 ; C23F 15/00 ;**

Derwent Classes: **M14; M13;**

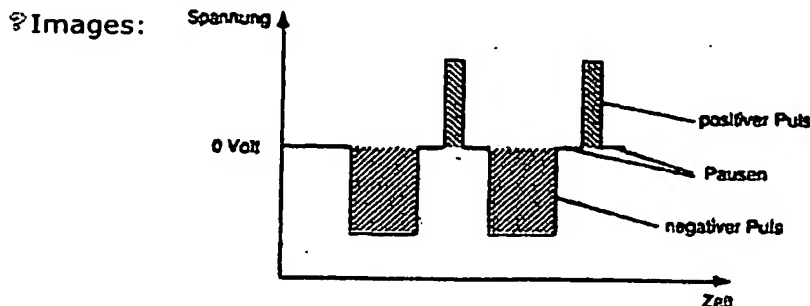
Manual Codes: **M13-E02**(Gas plating by decomposition or reduction to form inorganic coatings) , **M13-E05**(Gas plating by decomposition or reduction - process characterised by glow or) , **M13-K**(Oil-free lubricant and friction coatings [general]) , **M14-K**(Corrosion protection [general])

Derwent Abstract: **(DE19513614C)** A process for plasma CVD of a carbon layer on a substrate is carried out by: (a) connecting the substrate to a bipolar voltage source; (b) using a positive pulse duration less than the negative pulse duration; and (c) using a process pressure of 50-1000 Pa.

Also claimed is a carbon layer on a substrate, the layer being produced by the above process and having a thickness of 10 nm to 10 µm, an ultra-microhardness of 15-40 GPa.

Use - The carbon layer is used as a wear protection layer, a friction reducing layer, a corrosion protection layer and/or a decorative layer (claimed).

Advantage - The process allows uniform coating of parts with complicated geometry (esp. without the need for moving the substrate within the chamber), allows complete and closely-packed filling of the CVD chamber with substrates and produces layers with high harness and wear resistance and low friction coefficient.



Dwg.1/3

Family: PDF Patent Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code  
☒ **DE19513614C1** \* 1996-10-02 199644 8 German C23C 16/26

Local appls.: DE1995001013614 Filed:1995-04-10 (95DE-1013614)

⌘ INPADOC  
Legal Status:

Show legal status actions

⌘ First Claim:  
Show all claims

1. Verfahren zur Abscheidung einer Kohlenstoffschicht auf einem Substrat mit einem Plasma-CVD- Verfahren, bei dem

- – das Substrat mit einer bipolaren Spannungsquelle verbunden wird,
- – bei der Abscheidung die positive Pulsdauer kleiner als die negative Pulsdauer ist, und
- – der Prozeßdruck im Bereich von 50 bis 1.000 Pa liegt.

⌘ Priority Number:

| Application Number | Filed      | Original Title |
|--------------------|------------|----------------|
| DE1995001013614    | 1995-04-10 |                |

⌘ Unlinked

1669P

Registry Numbers:

⌘ Title Terms:

BIPOLAR PULSE PLASMA CVD CARBON@ LAYER PART COMPLICATED  
GEOMETRY PRODUCE WEAR CORROSION PROTECT FRICTION REDUCE  
DECORATE COATING

Pricing Current charges

**Derwent Searches:** [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003

**THOMSON**

Copyright © 1997-2006 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 195 13 614 C 1

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 23 C 16/26**  
C 23 C 16/50  
C 23 F 15/00

⑳ Aktenzeichen: 195 13 614.4-45  
㉑ Anmeldetag: 10. 4. 95  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 2. 10. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE;  
Verschleiss Schutz Technik Dr.-Ing. Klaus Keller,  
79650 Schopfheim, DE

㉕ Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER, 80336 München

㉖ Erfinder:

Steffens, Günter, 79650 Schopfheim, DE; Traus, Iris,  
Dipl.-Chem. Dr., 38104 Braunschweig, DE; Dimer,  
Martin, Dipl.-Phys., 22415 Hamburg, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

|    |              |
|----|--------------|
| DE | 38 41 731 C1 |
| DE | 37 00 633 C1 |
| DE | 41 26 852 A1 |
| DE | 38 41 730 A1 |
| EP | 4 32 528 A2  |

㉘ Verfahren zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten, Kohlenstoffschichten auf Substraten und deren  
Verwendung

- ㉙ Verfahren zur Abscheidung einer Kohlenstoffschicht auf  
einem Substrat mit einem Plasma-CVD-Verfahren, bei dem
- das Substrat mit einer bipolaren Spannungsquelle verbunden wird,
  - bei der Abscheidung die positive Pulsdauer kleiner als die negative Pulsdauer ist, und
  - der Prozeßdruck im Bereich von 50 bis 1000 Pa liegt.

DE 195 13 614 C 1

DE 195 13 614 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffschichten, insbesondere amorphe Kohlenstoffschichten (a-C:H-Schichten) und modifizierte Schichten auf Substraten mittels eines Plasma-CVD-Verfahrens sowie Kohlenstoffschichten und deren Verwendung.

Es ist bekannt (R. S. Bonetti, M. Tobler: Industriell hergestellte diamantartige Schichten, Oberfläche und JOT, Heft 9, 1988, S. 15), Kohlenstoffschichten nach einem Plasma-CVD-Verfahren herzustellen. Hierbei handelt es sich im allgemeinen um ein Radiofrequenz-Verfahren, bei dem typischerweise mit Prozeßdrücken im Bereich von 0,1 bis 1 Pa gearbeitet wird. Die Beschichtung von Hohlräumen (Bohrungen, Schlitzten, Hinterschnitten etc.) mit Radien  $< 1$  cm ist mit diesem Verfahren jedoch prinzipiell nicht möglich. Da es sich bei diesem Verfahren um ein Plasmaverfahren handelt, bei dem die elektrische Entladung durch ein hochfrequentes Wechselfeld in Frequenzbereich von Radiowellen angeregt wird, stehen technische Schwierigkeiten einer Hochskalierung dieses im Labormaßstab erprobten Verfahrens auf industriell gewünschte Anlagengröße im Wege. Es ist nämlich hochfrequenztechnisch äußerst aufwendig und relativ teuer, die für solche großen Anlagen erforderlichen Radiofrequenzgeneratoren zu bauen und abzugleichen. Außerdem müssen hohe Sicherheitsanforderungen (Elektro-Smog bei mangelhafter Abschirmung) eingehalten werden.

Aus der Literatur sind weiterhin Verfahren zur Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten in mit gewöhnlichen Gleichstrom unterhaltenen Entladungen zu finden (A. Grill, V. V. Patel: Diamondlike Carbon Deposited by DC PACVD, Diamond Films and Technology Vol. 1 No. 4, 1992, S. 219; M. Ham, K. A. Lou: Diamondlike carbon films grown by a large-scale direct current plasma chemical vapor deposition reactor: System design, Film characteristics, and applications, J. Vac. Sci. Technol. A8 (3), 1990, S. 2143). Diese Gleichstromverfahren haben sich bislang jedoch ebenfalls nicht durchsetzen können, da hier die Gefahr des Übergangs der Entladung in einen sogenannten Bögen besteht, der Werkstücke und Anlagen irreparabel schädigen würde. Außerdem können bei Schichtdicken  $> 1$   $\mu$ m nur leitende Schichten abgeschieden werden.

Daneben sind aus der DE 37 00 633 C1 ein Verfahren und eine Vorrichtung zum schonenden Beschichten elektrisch leitender Gegenstände mittels Plasma beschrieben, bei dem elektrische Energie ins Plasma durch periodisch wiederholte Impulse eingebracht wird, wobei mit einem PVD-Verfahren ionisierte Dämpfe mittels einer Glühmentladung in einem Gleichspannungsplasma eingesetzt werden.

Die DE 38 41 730 A1 und die DE 38 41 731 C1 beschreiben Beschichtungsverfahren, bei denen bei einer CVD-Abscheidung auf einen Grundkörper einmal keramische Schichten und für die DE 38 41 731 C1 Schichten aus Carbiden, Nitriden und/oder Carbonnitriden von Titan und/oder Zirkonium auf Grundkörpern abgeschieden werden. Hierfür wird eine gepulste Gleichspannung verwendet, wobei in den Pulspausen eine Restgleichspannung aufrechterhalten wird, deren Größe gleich oder größer als das niedrigste Ionisierungspotential der beteiligten Gase des CVD-Prozesses ist. Dabei wird weiter vorgeschlagen, die Länge der einzelnen Pulse zu den Pulspausenlängen in einem bestimmten Verhältnis zu halten.

Die DE 41 26 852 A1 baut auf den beiden vorgenannten Veröffentlichungen auf und beschreibt die Möglichkeit des Auftrages von Schutzschichten nach diesen Verfahrensweisen auf eine Diamantoberfläche zur Verbesserung der Eigenschaften dieser Oberfläche.

Ein weiteres Verfahren zur Erzeugung von Schichten aus harten Kohlenstoffmodifikationen und eine entsprechende Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens ist der EP 0 432 528 A2 zu entnehmen. Dabei sollen insbesondere Diamantschichten unter Einsatz eines Kohlenstoff enthaltenden Mittels im Vakuum zwischen zwei Elektroden, wo sich ein Gleichstromlichtbogen ausbildet, unter Zuführung von Wasserstoff erzeugt werden. Hierbei soll ebenfalls eine gepulste Gleichspannung verwendet werden.

Ausgehend hiervon, ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und entsprechende Kohlenstoffschichten zur Verfügung zu stellen, mit denen eine gleichmäßige Beschichtung von Teilen mit komplexer Geometrie möglich wird, insbesondere ohne daß die Substrate in der Kammer bewegt werden müssen. Außerdem können im bipolar gepulsten Plasma Schichten bei vollständiger und enggepackter Beladung der Reaktionskammer abgeschieden werden; dies gelingt im herkömmlichen RF-Prozeß wegen der linearen Abstrahlungscharakteristik nicht. Die Schichten sollen sich durch eine gute Härte und Verschleißfestigkeit und einen niedrigen Reibwert auszeichnen. Die Schichten sollen gleichzeitig in einer Dicke von mindestens 10 nm abscheidbar sein.

Die Aufgabe wird verfahrensgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1, in bezug auf die Kohlenstoffschichten durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 9, und verwendungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 13 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Überraschenderweise konnte die Anmelderin zeigen, daß auch eine gleichmäßige Beschichtung von komplexen Gegenständen unter gleichzeitiger harter und verschleißfester Schichtbildung dann möglich ist, wenn ganz bestimmte aufeinander abgestimmte Verfahrensparameter in bezug auf die Spannungsversorgung und den Druck eingehalten werden. Wesentlich beim erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß zum einen mit einer bipolar gepulsten Spannungsversorgung gearbeitet wird, wobei hier die positive Pulsdauer kleiner als die negative sein muß, und gleichzeitig beim erfindungsgemäßen Verfahren mit sehr hohen Drücken gearbeitet wird, nämlich im Bereich von 50 bis 1.000 Pa. Besonders vorteilhaft beim erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß man bei der gepulsten Anregung die zusätzliche experimentelle Freiheit der Wahl von Puls- und Pausenzeiten hat. Es ist deshalb möglich, unter Beibehaltung der pro Puls umgesetzten Leistung über eine einfache Variation der Pausenzeiten die mittlere Leistung zu beeinflussen. Dadurch ist ein sehr hoher Energieeintrag möglich, was dann auch zu harten und verschleißfesten Schichten führt. Entscheidend ist beim erfindungsgemäßen Verfahren, daß hierbei die vorstehend erwähnten Verfahrensbedingungen genau eingehalten werden.

Bevorzugt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren so gearbeitet, daß die Pulsdauer der positiven und negativen Pulse im Bereich von 5 bis 1.000  $\mu$ sec liegt, wobei jeweils aber gefordert ist, daß die positive Pulsdauer kleiner als die negative Pulsdauer sein muß. Ganz besonders bevorzugt liegt dabei die Pulsdauer der positiven und negativen Pulse im Bereich von 10 bis 100  $\mu$ sec.

Die Pausenzeiten zwischen den einzelnen Pulsen können erfindungsgemäß im Bereich von 5 bis 1.000  $\mu\text{sec}$ , bevorzugt im Bereich von 5 bis 20  $\mu\text{sec}$  liegen. Wie bereits vorstehend ausgeführt, ist es möglich, durch Variation von Puls- und Pausenzeiten das Verfahren entscheidend zu beeinflussen. Günstigerweise liegt dabei die Wiederholungsfrequenz der bipolaren Pulse bei 5 bis 100 kHz, bevorzugt im Bereich von 5 bis 33 kHz. Die Spannungen während der Pulszeiten können im Bereich von  $\pm 100$  bis 1.000 Volt, bevorzugt im Bereich von  $\pm 300$  bis 600 V liegen. Die Substrattemperatur kann dabei Werte bis zu 400° C annehmen.

Wie bereits vorstehend ausgeführt, ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich, daß durch Auswahl der vorstehend definierten Bereichsangaben der Energieeintrag und damit die Eigenschaften der Schichten in bezug auf die Härte und die Verschleißbeständigkeit eingestellt werden können. Zu beachten hierbei ist jedoch, daß die ausgewählten Verfahrensparameter in bezug auf Puls- und Pausenzeiten (Wiederholungsfrequenzen) einen Einfluß auf die Substrattemperatur haben. Es hat sich gezeigt, daß es günstig ist, wenn das Verhältnis der positiven Pulse zu den negativen Pulsen im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 20, bevorzugt im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 15 liegt. Die genauen Wertepaare werden in Abhängigkeit von Leistung, Pausenzeiten, Druck sowie Substrattemperatur ausgewählt. Im folgenden sind beispielhaft einige Wertepaare angegeben, die für einen unbeheizten Rezipienten, eine Leistung von 400 Watt und eine Gaszusammensetzung von 10% Methan in Argon gelten. Bei einem Druck von 300 Pa und Pausenzeiten von 10  $\mu\text{sec}$  ist es bevorzugt, wenn die Pulszeiten (positiver Puls/negativer Puls) wie folgt gewählt werden:

5/15 bei 200° C,  
5/25 bei 250° C oder  
5/50 bei 280° C.

Bevorzugt ist es weiterhin, daß für den Fall, daß die Pulszeiten 5/25 und die Pausenzeiten 10  $\mu\text{sec}$  sind, bei einem Druck von 100 Pa bei 150° C, bei einem Druck von 200 Pa bei 180° C, und bei einem Druck von 300 Pa bei 250° C gearbeitet wird. Bei vorstehend wiedergegebenen ausgewählten Verfahrensparametern ist zu beachten, daß die Temperatur weiterhin von anderen Faktoren abhängt, wie z. B. der elektrischen Leistung (wobei diese wiederum bei vorgegebenem Druck nicht beliebig nach oben oder unten variiert werden kann) oder von der Beheizung der Rezipientenwand sowie von der Zusammensetzung der Gasmischung, aus der die Schicht abgeschieden wird.

Das beschriebene Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von a-C:H-Schichten und modifizierten Kohlenstoffschichten. Unter modifizierten Schichten werden Kohlenstoffschichten verstanden, die zusätzlich entweder Metalle (z. B. Ti, W, Cr) oder Si enthalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin Kohlenstoffschichten, die z. B. mit einem Verfahren, wie vorstehend beschrieben, herstellbar sind. Die Schichten zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie eine Schichtdicke von 10 nm bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen, bevorzugt von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  und eine Ultramikrohärte von 15 bis 40 GPa, ganz besonders bevorzugt von 10 bis 25 GPa. Diese erfindungsgemäßen Schichten weisen Reibwerte gegen Stahlgegenkörper auf, die  $< 0,2$  sind. Die vorstehend beschriebenen Schichten können noch dadurch in ihrer Haftung zum Substrat verbessert werden, wenn zwischen Substrat und a-C:H-Schicht eine Zwischenschicht mit einer Dicke von 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$  aufgebracht wird, die vorzugsweise eine modifizierte C:H-Schicht ist. Beispiele für

modifizierte C:H-Schichten sind siliciumhaltige (Si-C:H) oder metallhaltige (Me-C:H) Schichten.

Die vorstehend beschriebenen Kohlenstoffschichten sind besonders geeignet als Verschleißschicht und/oder als reibungsmindernde Schicht und/oder als Korrosionsschutzschicht und/oder als dekorative Schicht.

Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorzüge der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sowie anhand der Zeichnungen. Hierbei zeigen:

Fig. 1 den zeitlichen Verlauf der Spannung,

Fig. 2 eine beispielhafte Ausführungsform einer Vorrichtung zur Herstellung der Schichten, wobei die Elektrode gleichzeitig als Substratplatte dient und

Fig. 3 eine weitere beispielhafte Ausführungsform einer Vorrichtung zur Herstellung der Schichten, wobei das Substrat selbst als Rezipientenwand eingesetzt ist.

Fig. 1 zeigt beispielhaft eine Zeitspannungskurve des bipolaren Pulses. Die Dauer des negativen Pulses beträgt 25  $\mu\text{sec}$ , die des positiven Pulses 5  $\mu\text{sec}$  und die Pausenzeiten betragen 10  $\mu\text{sec}$ .

Fig. 2 zeigt eine mögliche Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Der evakuierbare, auf Massepotential liegende Rezipient 1 ist mit einer Ausgangsklemme der bipolar gepulsten Stromversorgung 7 verbunden. In Rezipient 1 ist eine zur Reaktionskammer isolierte Gegenelektrode 4 angeordnet, die mit der anderen Anschlußklemme der Stromversorgung 7 verbunden ist. Die Verknüpfung der bipolaren Gleichspannungs-Pulsquelle 7 mit dem Rezipienten und der Gegenelektrode 4 erfolgt über elektrische Zuleitungen 9, wobei die Zuleitung 9 mittels einer elektrischen Durchführung 8 zur Gegenelektrode 4 geführt ist. Diese dient gleichzeitig als Substratplatte, auf die die zu beschichtenden Substrate 5 positioniert werden. Wie Fig. 2 zeigt, ist es auch möglich, das Substrat 6 auf der Reaktorwand anzubringen und eine Beschichtung auf diese Weise durchzuführen. Der Rezipient 1 ist, wie an und für sich aus dem Stand der Technik bekannt, über die Zuleitung 2 mit Gasvorratsbehältern 10 bis 14 verbunden. Über diesen Gaseinlaß 2 werden dann die gasförmigen oder in den gasförmigen Zustand überführten Kohlenwasserstoffverbindungen, Edelgase, Sauerstoff und Wasserstoff und eine chemische Ausgangsverbindung zur Abscheidung einer eventuellen Zwischenschicht zugeführt. Die Evakuierung des Rezipienten 1 erfolgt über einen Abpumpstutzen 3 mit Regelventil.

Mit einer Vorrichtung gemäß Fig. 2, wie vorstehend beschrieben, wurde unter folgenden Bedingungen eine a-C:H-Schicht abgeschieden:

#### Ausführungsbeispiel 1

Prozeßparameter:

Elektrische Leistung: 350 W

Druck: 200 Pa

Dauer des negativen Pulses: 25  $\mu\text{sec}$

Dauer des positiven Pulses: 5  $\mu\text{sec}$

Dauer der Pausen: 10  $\mu\text{sec}$

Reaktivgas: Methan, Gasmenge 40 Standard  $\text{cm}^3/\text{min}$  (Standard-Kubikcentimeter/Minute)

Trärgas: Argon, Gasmenge 250 Standard  $\text{cm}^3/\text{min}$

Bei diesen Bedingungen wurde eine 3  $\mu\text{m}$  dicke a-C:H-Schicht auf Stahlproben und Aluminiumprofilen abgeschieden. Die komplex geformten Aluminiumprofile konnten rundum und innen beschichtet werden. Die

Schichthaftung wurde durch eine dünne siliziumhaltige Kohlenstoff-Zwischenschicht verbessert. Die Ultramikrohärte der Schicht lag bei 24 GPa, das E-Modul bei 150 GPa, die Schichtspannung bei 1,3 GPa, und der Reibwert gegen 100 Cr6-Stahl bei Raumbedingungen war  $<0,2$ . Der 3-Körper-Abrasivverschleiß war genau so niedrig wie bei einer nach dem herkömmlichen Verfahren hergestellten Schicht. Dies zeigt, daß es sich hier um eine typische Verschleißschutzschicht handelt. In einer Reihe von Versuchen wurden weitere Schichten aus den Kohlenstoffspendern Methan und Acetylen unter Beigabe von Argon oder Wasserstoff als Trägergas abgeschieden. Es wurde dabei festgestellt, daß mit Methan die Entladung ruhiger brennt, außerdem wurden härtere Schichten als aus Acetylen abgeschieden. Dies gilt insbesondere, wenn der Arbeitsdruck über 100 Pa liegt. Die unter Beimischung von Argon abgeschiedenen Schichten sind stärker verspannt als die mit Wasserstoff abgeschiedenen und haben deshalb eine schlechtere Haftung; dies wird durch Zwischenschichten verbessert. Es hat sich gezeigt, daß die Wachstumsraten proportional sind zum Verhältnis der Zeitdauer von negativem Puls zu der Summe der übrigen Zeitdauer, also zur Wiederholungsfrequenz. Dies gilt sowohl für den Fall, daß die Substrate auf der Elektrode positioniert sind, als auch für den Fall, daß sie an der Wand befestigt sind oder die Wand darstellen (siehe Fig. 3).

Bei höheren Drücken werden Innenkanten und kleine Radien besser beschichtet als bei niedrigen Drücken, allerdings müssen alle übrigen Parameter so verändert werden, daß die Entstehung von Lichtbögen unterdrückt wird.

Die Härte und Verspannung der erzielten Schichten und damit ihre Reibwerte und ihre Verschleißeigenschaften sind vom Puls/Pause-Verhältnis abhängig. Lange Pausenzeiten führen zu schnell aufwachsenden weichen Schichten und umgekehrt. Durch geeignete Wahl der Puls- und der Pausenzeiten können deshalb die Schichteigenschaften gezielt variiert werden. Dies gilt sowohl für den Fall, daß die Substrate auf der Elektrode positioniert sind, also auch für den Fall, daß sie an der Wand befestigt sind oder die Wand selbst darstellen (Fig. 3).

Alle abgeschiedenen Schichten erwiesen sich in einem Korrosionstest als dicht und haben deshalb passive Korrosionsschutz-Eigenschaften. Die Schichten haben ein glattes, grauschwarz-glänzendes Aussehen.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform analog Fig. 2, jedoch mit dem Unterschied, daß hier das Substrat 17 als Rezipientenwand dient. Zur Abdichtung des Rezipienten sind deshalb auch Dichtungen 15 sowie Flansche 16 vorgesehen. Der übrige Aufbau der Vorrichtung entspricht dem gemäß Fig. 2.

Mit einer Vorrichtung gemäß Fig. 3, wie vorstehend beschrieben, wurde unter folgenden Bedingungen eine weitere a-C:H-Schicht abgeschieden:

#### Ausführungsbeispiel 2

Prozeßparameter:  
Elektrische Leistung: 500 W  
Druck: 350 Pa  
Dauer des negativen Pulses: 10  $\mu$ sec  
Dauer des positiven Pulses: 5  $\mu$ sec  
Dauer der Pausen: 10  $\mu$ sec  
Reaktivgas: Methan, Gasmenge 100 Standard  $\text{cm}^3/\text{min}$   
Trägergas: Argon, Gasmenge 1000 Standard  $\text{cm}^3/\text{min}$

Das Substrat, ein Stahlzylinder, der gleichzeitig die Rezipientenwand darstellt, wurde mit einer 2  $\mu$ m dicken amorphen Kohlenstoffschicht beschichtet, um die Innenfläche gegen abrasiven Verschleiß zu schützen. Die Schichtdicke war über die gesamte Länge des Zylinders homogen, die Ultramikrohärte lag bei 21 GPa. Auch hier wurde die Schichthaftung durch eine dünne siliziumhaltige Kohlenstoff-Zwischenschicht verbessert.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung einer Kohlenstoffschicht auf einem Substrat mit einem Plasma-CVD-Verfahren, bei dem

- das Substrat mit einer bipolaren Spannungsquelle verbunden wird,
- bei der Abscheidung die positive Pulsdauer kleiner als die negative Pulsdauer ist, und
- der Prozeßdruck im Bereich von 50 bis 1.000 Pa liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine amorphe Kohlenstoffschicht abgeschieden wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine modifizierte ein Metall oder Silizium enthaltende Kohlenstoffschicht abgeschieden wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulsdauer der positiven und der negativen Pulse im Bereich von 5 bis 1.000  $\mu$ sec liegt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pausenzeit zwischen den Pulsen im Bereich von 5 bis 1.000  $\mu$ sec liegt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wiederholungsfrequenz der bipolaren Pulse bei 5 bis 100 kHz liegt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung während der Pulszeiten im Bereich von  $\pm 100$  bis 1.000 Volt liegt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des zu beschichtenden Werkstückes bei bis zu 400°C liegt.

9. Kohlenstoffschicht auf einem Substrat, herstellbar nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine Dicke von 10 nm bis 10  $\mu$ m und eine Ultramikrohärte von 15 bis 40 GPa aufweist.

10. Kohlenstoffschicht auf einem Substrat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reibwerte gegen Stahlgegenkörper  $<0,2$  sind.

11. Kohlenstoffschicht auf einem Substrat nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine amorphe Kohlenstoffschicht über einer Zwischenschicht mit einer Dicke von 0,1 bis 1  $\mu$ m zur Haftverbesserung auf dem Substrat aufgebracht ist.

12. Kohlenstoffschicht auf einem Substrat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht eine modifizierte C:H-Schicht ist.

13. Verwendung einer Kohlenstoffschicht nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12 als Verschleißschutzschicht und/oder als reibungsmin-

dernde Schicht und/oder als Korrosionsschutz-  
schicht und/oder als dekorative Schicht.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

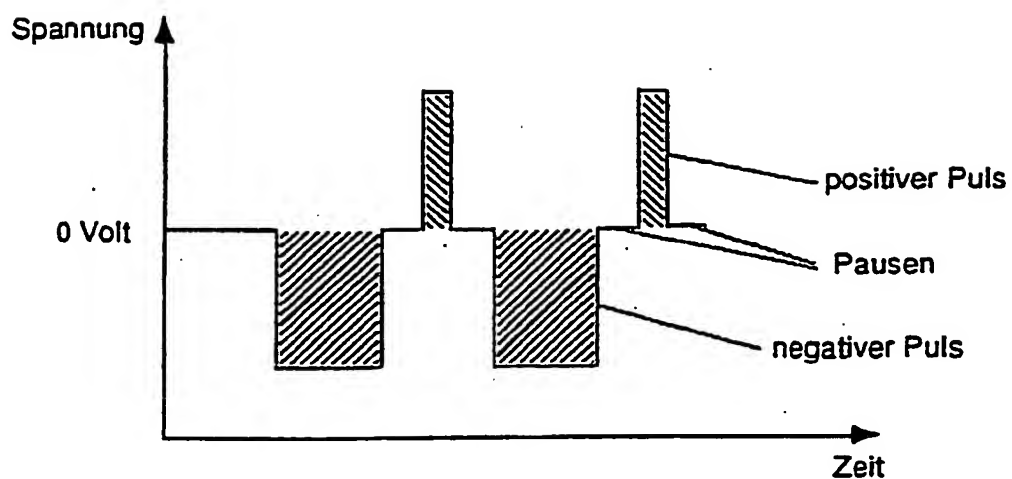
50

55

60

65

Fig. 1





**Fig. 2**

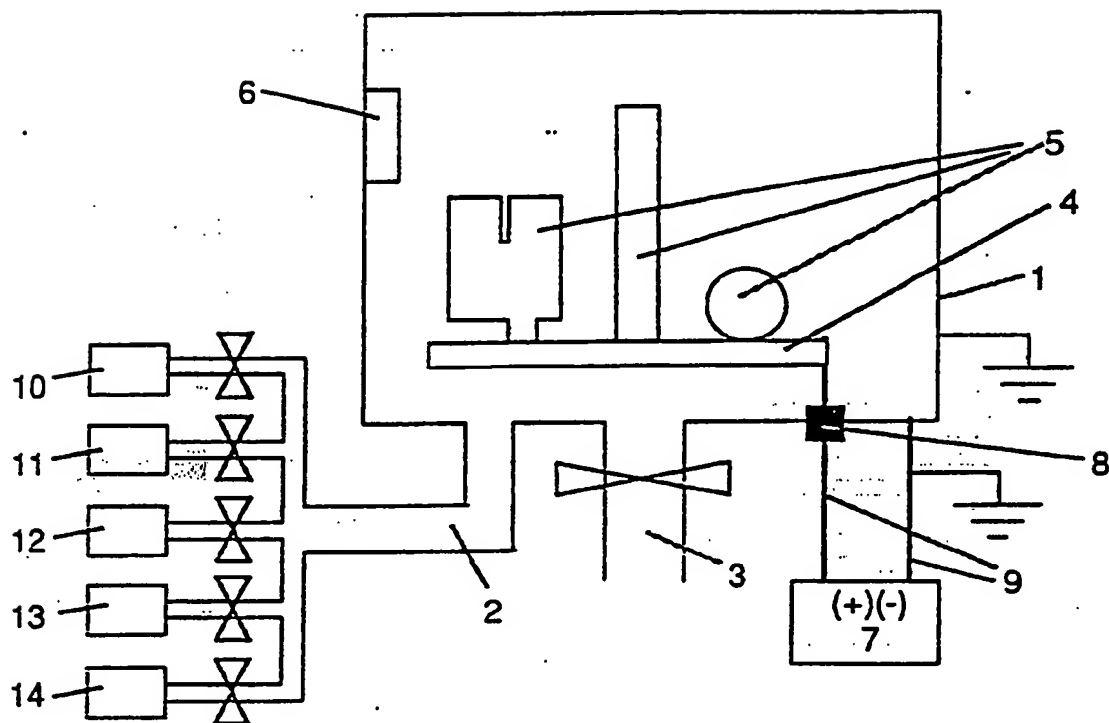


Fig. 3

